



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103714928 B

(45)授权公告日 2017. 12. 26

(21)申请号 201310744506.9

B22D 11/06(2006.01)

(22)申请日 2013.12.30

B22F 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 万琦萍

申请公布号 CN 103714928 A

(43)申请公布日 2014.04.09

(73)专利权人 钢铁研究总院

地址 100081 北京市海淀区学院南路76号

(72)发明人 朱明刚 李卫 汪旭超 赖彬

孙威

(74)专利代理机构 北京中安信知识产权代理事

务所(普通合伙) 11248

代理人 张小娟

(51)Int.Cl.

H01F 1/053(2006.01)

H01F 1/08(2006.01)

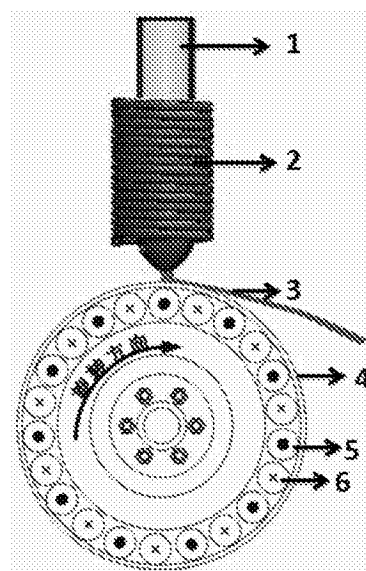
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种钕铁基快淬永磁粉及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种钕铁基快淬永磁粉及制备技术,该钕铁基快淬永磁粉的合金成分化学式为: $[Ce_{100-x}, Re_x]_a Fe_{100-a-b-c} B_b T M_c$ ,其中,x为稀土总量的质量百分比,a,b和c分别表示对应元素的质量百分比, $0 \leq x \leq 50\%$ , $27.5\% \leq a \leq 32\%$ ; $0.8\% \leq b \leq 1.5\%$ ; $0.5\% \leq c \leq 5\%$ ;Re为Nd,Pr,Dy,Tb元素中的一种或几种,TM为Ga,Co,Cu,Nb,Al元素中的一种或几种;本发明采用水冷电磁辊(铜合金辊或钼辊)可制备出钕铁基永磁粉与不含Ce的Re'-Fe-B两种磁粉,利用上述两种磁粉可制备出双硬磁主相或多硬磁主相的钕铁基热压磁体。该发明填补了目前市场上的中、低档磁粉的空白,产品性价比高,适于工程化生产。



1. 一种钕铁基快淬永磁粉,其特征在于,快淬永磁粉的合金成分化学式为: $[Ce_{100-x}, Re_x]_a Fe_{100-a-b-c} B_b TM_c$ ,其中, $x$ 为稀土总量中Re的质量百分比, $a$ , $b$ 和 $c$ 分别表示对应元素的质量百分比, $0 \leq x \leq 50$ , $27.5 \leq a \leq 32$ ;  $0.8 \leq b \leq 1.5$ ;  $0.5 \leq c \leq 5$ ; Re为Nd,Pr,Dy,Tb元素中的一种或几种, TM为Ga,Co,Cu,Nb,Al元素中的一种或几种;其中,该快淬永磁粉中的Ce含量大于稀土总量的50%,当Re为Nd时,Nd含量小于或等于稀土总量的50%;

该快淬永磁粉的微观结构是微晶、非晶或等轴晶,而不会出现速凝工艺制备的速凝带中的柱状晶;

在快淬工艺中,调整水冷电磁辊的频率为零或2000Hz~9000Hz之间。

2. 一种如权利要求1所述的铁基快淬永磁粉的制备方法,其特征在于,

首先采用电磁辊制备钕铁基快淬永磁带,用得到的钕铁基快淬永磁带制备出钕铁基永磁粉与不含Ce的 $Re'-Fe-B$ 磁粉,利用上述两种磁粉,可制备出双硬磁主相或多硬磁主相的钕铁基热压磁体,具体包括如下步骤:

步骤1:按照如下质量百分比的成分化学式进行配料: $[Ce_{100-x}, Re_x]_a Fe_{100-a-b-c} B_b TM_c$ ,其中 $x$ 为稀土总量中Re的质量百分比, $a$ , $b$ 和 $c$ 分别表示对应元素的质量百分比, $0 \leq x \leq 50$ , $27.5 \leq a \leq 32$ ;  $0.8 \leq b \leq 1.5$ ;  $0.5 \leq c \leq 5$ ; Re为Nd,Pr,Dy,Tb元素中的一种或几种, TM为Ga,Co,Cu,Nb,Al元素中的一种或几种;

步骤2:配好的原料装入快淬设备中,然后在Ar气保护下低温熔炼且进行电磁搅拌精炼,根据辊速和合金成分,调整水冷电磁辊的频率为零或2000Hz~9000Hz之间,然后浇注在线速度为15~45m/s已设置电磁频率的水冷电磁辊辊表面层(4)上,制得平均厚度为0.01~0.06mm的快淬片或快淬带(3);

该快淬带的微观结构是微晶、非晶或等轴晶,而不会出现速凝工艺制备的速凝带中的柱状晶;

步骤3:对快淬片或快淬带(3)进行破碎,根据对快淬片或快淬带(3)的不同需求,采用搅拌磨或砂磨进行制粉;

步骤4:为了获得粒径均一性的磁粉,分别选择45目~260目不同目数的振动筛,将磁粉倒入振动筛中过目,通过分类筛选,获得所需粒径的磁粉,粒度范围0.056~0.28mm。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2中:首先将原材料放入中频感应熔炼的设备的载料装置(1),在真空度达到 $10^{-2}$ Pa以上时使用加热线圈(2)给送电预热,待真空度再次达到 $10^{-2}$ Pa以上后停止抽真空并充入高纯Ar,使炉内Ar气压达到-0.04~-0.08MPa后进行熔炼;待原材料全部熔化后施以电磁搅拌精炼,随后进行钢液浇注。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述辊表面层(4)为铜合金辊面或钼辊面。

## 一种钕铁基快淬永磁粉及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于稀土永磁材料技术领域,尤其涉及一种钕铁基快淬永磁粉及制备方法。

### 背景技术

[0002] 快淬永磁粉是热压/热流变永磁体的核心材料,决定着磁体的性能,热压/热流变工艺具有简单、低温、短时、可近终成形等特点,特别是在辐射取向和多极取向磁环及纳米双相复合磁体制备方面具有独到之处。目前的热压/热流变钕铁硼磁体中金属钕Nd占原材料成本的90%以上。随着近年来全球稀土永磁体产量的不断增加,金属钕大量的使用,使稀土元素的应用极不平衡,本发明的新型热压钕铁基快淬永磁粉及制备技术是实现稀土元素平衡应用的重大突破,具有重大的现实意义。

[0003] 在天然稀土资源中,除Nd外还有储量丰富且价格低廉的金属铈Ce。然而由于 $Ce_2Fe_{14}B$ 的磁矩 $J_s$ 和各向异性场 $H_A$ 远低于 $Nd_2Fe_{14}B$ ,采用传统的制备方法制备的产品无法满足用户对性能的要求。在现有技术中,中国专利申请CN101694797A,公开了Ce含量没有超过稀土总量的40wt%,生产的是速凝带,最终的永磁材料产品是主要做粘结磁体的磁粉。CN102220538A中,主相( $Re_2Fe_{14}B$ )合金中不含La、Ce;在辅相合金(又称为液相合金或富稀土相合金)中,Ce占辅相合金总重量的最大值为30wt%、La占辅相合金总重量的最大值为25wt%,实施例中,主相合金与辅相合金按最高配比88:12混合,则最终磁体中的Ce、La总量不超过磁体中稀土总量的12wt%,而且上述现有技术针对的是所谓低失重磁体(失重竟高达 $2mg/cm^2$ )。在CN102360657A中,稀土总量占“N35钕磁体”总重量的35wt%,而La-Ce仅占总量的20wt%,而且该申请的实施例没有分别给出La和Ce占稀土总量的百分比,显然,La、Ce所占比例不同,最终磁体的磁性能也不同,不可能出现实施例给出的唯一结果, $B_e=12kOe$ , $H_cj=12.6kOe$ , $(BH)_{max}=34.2MG0e$ 。

[0004] 总之,上述专利申请/专利涉及到Ce元素的稀土永磁材料,其Ce含量都小于(或等于)稀土总量的40%,且制备永磁速凝带多用于制造各向同性粘结磁粉的。速凝片(带)与快淬片(带)是两个不同的概念,制备快淬片(带)时的辊速(表面线速度)在15~50m/s范围,快淬带为非晶带或微晶结构,通常只能制备成各向同性磁粉,用来制作粘结磁体或单主相热压磁体。速凝带是一种结晶铸片(带),制备速凝带时的辊速(表面线速度)在1~7m范围,主要由垂直贴辊面方向生长的片(带)状晶和微量等轴细晶组成,主要用来制备烧结磁体。在现有技术中,对于高Ce用于钕铁基快淬永磁粉,至今还未见报道。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种钕铁基快淬永磁粉及其制备方法,该快淬永磁粉可用于制备钕铁基热压/热流变磁体;或与一定量的 $Re'-Fe-B$ ( $Re'$ 为不包括Ce的稀土元素)磁粉配比混合,可制备出新型双(硬磁)主相的钕铁基热压磁体和常规的含Ce钕铁硼热压磁体。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种钕铁基快淬永磁粉,快淬永磁粉的合金成分化学式为: $[Ce_{100-x}, Re_x]_a Fe_{100-a-b-c} B_b TM_c$ ,其中,x为稀土总量中Re的质量百分比,a,b和c分别表示对应元素的质量百分比, $0 \leq x \leq 50\%$ , $27.5\% \leq a \leq 32\%$ ; $0.8\% \leq b \leq 1.5\%$ ; $0.5\% \leq c \leq 5\%$ ;Re为Nd,Pr,Dy,Tb元素中的一种或几种,TM为Ga,Co,Cu,Nb,Al元素中的一种或几种;其中,该快淬永磁粉中的Ce含量大于稀土总量的50%,当Re为Nd时,Nd含量小于或等于稀土总量的50%。

[0008] 所述的铁基快淬永磁粉,通过如下方法制备:

[0009] 首先采用快淬工艺的电磁辊制备钕铁基快淬永磁带,快淬带的微观结构是微晶、非晶或等轴晶,而不会出现速凝工艺制备的速凝带中的柱状晶;

[0010] 用得到的钕铁基快淬永磁带制备出钕铁基永磁粉与不含Ce的 $Re'-Fe-B$ 两种磁粉,利用上述两种磁粉进行混合,可制备出双硬磁主相或多硬磁主相的钕铁基热压磁体。

[0011] 所述的铁基快淬永磁粉的制备方法,

[0012] 首先采用电磁辊制备钕铁基快淬永磁带,用得到的钕铁基快淬永磁带制备出钕铁基永磁粉与不含Ce的 $Re'-Fe-B$ 磁粉,利用上述两种磁粉,可制备出双硬磁主相或多硬磁主相的钕铁基热压磁体,具体包括如下步骤:

[0013] 步骤1:按照如下质量百分比的成分化学式进行配料: $[Ce_{100-x}, Re_x]_a Fe_{100-a-b-c} B_b TM_c$ ,其中x为稀土总量中Re的质量百分比,a,b和c分别表示对应元素的质量百分比, $0 \leq x \leq 50\%$ , $27.5\% \leq a \leq 32\%$ ; $0.8\% \leq b \leq 1.5\%$ ; $0.5\% \leq c \leq 5\%$ ;Re为Nd,Pr,Dy,Tb元素中的一种或几种,TM为Ga,Co,Cu,Nb,Al元素中的一种或几种;

[0014] 步骤2:配好的原料装入快淬设备中,然后在Ar气保护下低温熔炼且进行电磁搅拌精炼,根据辊速和合金成分,调整水冷电磁辊的频率为零或2000Hz~9000Hz之间,然后浇注在线速度为15~45m/s已设置电磁频率的水冷电磁辊辊表面层4上,制得平均厚度为0.01~0.06mm的快淬片或快淬带3;

[0015] 步骤3:对快淬片或快淬带3进行破碎,得到粒度范围在0.056~0.28mm的快淬片或快淬带。

[0016] 所述步骤2中:首先将原材料放入中频感应熔炼的设备的载料装置1,在真空度达到 $10^{-2}Pa$ 以上时使用加热线圈2给送电预热,待真空度再次达到 $10^{-2}Pa$ 以上后停止抽真空并充入高纯Ar,使炉内Ar气压达到-0.04~-0.08MPa后进行熔炼;待原材料全部熔化后施以电磁搅拌精炼,随后进行钢液浇注。

[0017] 在步骤3中,根据对快淬片或快淬带3的不同需求,采用搅拌磨或砂磨进行制粉,得到满足要求的磁粉,制备磁体的前驱磁粉。

[0018] 为了获得粒径均一性的磁粉,分别选择45目~260目不同目数的振动筛,将磁粉倒入振动筛中过目,通过分类筛选,获得所需粒径的磁粉。

[0019] 所述辊表面层4为铜合金辊面或钼辊面。

[0020] 本发明的新型热压钕铁基永磁体用的快淬磁粉具有 $Nd_2Fe_{14}B$ 的晶体结构,但其Ce含量大于或等于稀土总量的50%,而Nd含量小于或等于稀土总量的50%。将这种Ce-Fe基快淬磁粉与一定量的钕铁硼磁粉配比混合,经过热压/热流变工艺,不仅可以制备出含Ce的常规钕铁硼热压磁体,还可制备出新型双硬磁相或多硬磁相的钕铁基热压磁体。

[0021] 本发明的有益效果在于:

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0023] 1、首先是高铈含量的快淬片(带)和各向异性磁粉,其铈含量一般大于或等于稀土总量的50%;对比铁硼磁速凝带,铈铁基快淬片(带)的熔炼温度和时间明显降低,可以节省生产时间及能源消耗;

[0024] 2、铈铁基快淬片(带)和各向异性磁粉的抗氧化性能明显优于金属铈,解决了单纯存放金属铈易氧化的问题;

[0025] 3、本发明采用全新设计的水冷电磁辊(铜合金辊面或钼合金辊面),制备出的快淬带基本都是微晶、非晶或等轴晶结构,而不会出现速凝工艺制备的速凝带中粗大的柱状晶。

[0026] 4、本发明并不是简单的Ce替代Nd问题,由于铈含量一般大于或等于稀土总量的50%,产品为一种新型的CeFeB永磁快淬片(带)或磁粉,不仅可以制备出含Ce的常规钕铁硼热压磁体,还可制备出新型双硬磁相或多硬磁相的铈铁基热压磁体。该发明填补了目前市场上的中、低档磁粉的空白,产品性价比高,适于工程化生产。

[0027] 附图标记

[0028] 1载料装置

[0029] 2加热线圈

[0030] 3快淬片或快淬带

[0031] 4辊表面层(铜合金辊面或钼辊面)

[0032] 5磁场线圈(出)

[0033] 6磁场线圈(入)

## 附图说明

[0034] 图1为本发明快淬工艺示意图。

[0035] 图2为本发明成分为 $(\text{Ce}_{90}\text{Nd}_{10})_{30}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_4\text{Ga}_{0.4}\text{B}_{0.92}$ 磁粉的磁滞回线。

[0036] 图3为本发明成分为 $(\text{Ce}_{70}\text{Nd}_{30})_{30}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_{3.9}\text{Ga}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{B}_{0.92}$ 磁粉的磁滞回线。

[0037] 图4为本发明成分为 $(\text{Ce}_{50}\text{Nd}_{50})_{30}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_{3.9}\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.92}$ 磁粉的磁滞回线。

[0038] 图5为本发明成分为 $(\text{Ce}_{55}\text{Nd}_{42})_{30}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_{3.9}\text{Ga}_{0.4}\text{B}_{0.92}$ 磁粉的磁滞回线。

[0039] 图6为本发明成分为 $(\text{Ce}_{50}\text{Nd}_{47}\text{Dy}_1\text{Pr}_1\text{Tb}_1)_{32}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_{4.2}\text{Ga}_{0.8}\text{B}_{1.5}$ 磁粉的磁滞回线。

[0040] 图7为本发明成分为 $(\text{Ce}_{74}\text{Nd}_{25}\text{Dy}_1)_{27.5}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{0.8}$ 磁粉的磁滞回线。

## 具体实施方式

[0041] 下面结合附图和实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。

[0042] 采用低温熔炼,快淬过程在铜合金辊或钼辊上制备磁粉(如图1所示),工艺步骤如下:

[0043] 步骤1:按照质量百分比的成分化学式: $[\text{Ce}_{100-x}, \text{Re}_x]_a\text{Fe}_{100-a-b-c}\text{B}_b\text{TM}_c$ 配制原料(如表1所示),其中Re为Nd,Pr,Dy,Tb元素中的一种或几种,TM为Ga,Co,Cu,Nb,Al元素中的一种或几种。

[0044] 表1不同实施例合金成分化学式

[0045]

	名义成分
实施例1	$(\text{Ce}_{90}\text{Nd}_{10})_{30}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_4\text{Ga}_{0.4}\text{B}_{0.92}$

实施例2	$(\text{Ce}_{70}\text{Nd}_{30})_{30}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_{3.9}\text{Ga}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{B}_{0.92}$
实施例3	$(\text{Ce}_{50}\text{Nd}_{50})_{30}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_{3.9}\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.92}$
实施例4	$(\text{Ce}_{55}\text{Nd}_{45})_{30}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_{3.9}\text{Ga}_{0.4}\text{B}_{0.92}$
实施例5	$(\text{Ce}_{50}\text{Nd}_{47}\text{Dy}_{1}\text{Pr}_{1}\text{Tb}_{1})_{32}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Co}_{4.2}\text{Ga}_{0.8}\text{B}_{1.5}$
实施例6	$(\text{Ce}_{74}\text{Nd}_{25}\text{Dy}_{1})_{27.5}\text{Fe}_{\text{ba}1}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{0.8}$

[0046] 步骤2:配好的原料分别熔炼:如图1所示,首先将原材料放入中频感应熔炼设备的载料装置1中,在真空度达到 $10^{-2}\text{Pa}$ 以上时使用加热线圈2给送电预热,待真空度再次达到 $10^{-2}\text{Pa}$ 以上后停止抽真空并充入高纯Ar,使炉内Ar气压达到 $-0.04\sim-0.08\text{MPa}$ 后进行熔炼;待温度达到 $1200^{\circ}\text{C}$ 上下,原材料全部熔化后施以电磁搅拌精炼,随后将钢液浇注到线速度为 $15\sim 45\text{m/s}$ 且已设置电磁频率的辊表面层4上,制得平均厚度为 $0.01\sim 0.06\text{mm}$ 的快淬片3(带)。

[0047] 该熔炼设备在铁芯的外部缠绕与其功率相匹配的导电绕组,这种通有电流的线圈像磁铁一样具有磁性,它也叫做电磁铁。电磁铁有许多优点:电磁铁的磁性有无可以用通、断电流控制;磁性的大小可以用电流的强弱或线圈的匝数多少来控制;也可通过改变电阻控制电流大小来控制磁性大小;它的磁极可以由改变电流的方向来控制,等等。即:磁性的强弱可以改变、磁性的有无可以控制、磁极的方向可以改变,磁性可因电流的消失而消失。

[0048] 步骤3:根据对快淬片3(带)的不同需求,采用搅拌磨沙磨或氢破碎进行制备的前驱磁粉,得到粒度范围在 $0.056\sim 0.28\text{mm}$ 的快淬片(带)。

[0049] 步骤4:为了获得粒径均一性的磁粉,选择不同目数(45目 $\sim$ 260目)的振动筛,将磁粉倒入振动筛中过目,通过分类筛选,获得所需粒径的磁粉。

[0050] 不同实施例的具体工艺参数参见表2。

[0051] 表2不同实施例合金制备工艺参数

[0052]

	炉内 Ar 气压 (MPa)	辊表面层	线速度 (m/s)	电磁频率 (kHz)	快淬片(带)平均厚度 (mm)	磨粉工艺	振动筛目数 (目)	磁粉平均粒径 (mm)
实施例1	-0.06	铜合金辊	25	0	0.01~0.0	砂磨	45,100	0.15~0.4

[0053]

实施例2	-0.06	铜合金辊	20	4000	0.01~0.05	搅拌磨	60,80	0.18~0.28
实施例3	-0.06	铜辊	23	0	0.01~0.05	砂磨	120,150	0.1~0.15
实施例4	-0.08	铜辊	15	2000	0.03~0.06	搅拌磨	80,120	0.15~0.18
实施例5	-0.04	铜辊	35	0	0.01~0.03	搅拌磨	150,260	0.056~0.1
实施例6	-0.06	铜合金辊	45	9000	0.01~0.025	砂磨	110,190	0.08~0.14

[0054] 注:快淬片的厚度以及平均粒径的大小,与辊轮和风选轮的转速是相关的,当辊轮和风选轮速度越大的时候,厚度和粒度会越小。

[0055] 采用Versalab多功能振动样品磁强计测得磁粉的磁性能,参见表3及附图2、3、4、5、6、7。

[0056] 表3不同实施例合金的磁性能参数

[0057]

	Br/kGs	Hcj/kOe
实施例1	5.765	3.508
实施例2	5.474	9.793
实施例3	5.305	12.500
实施例4	5.891	11.367
实施例5	6.313	11.459
实施例6	3.180	1.405

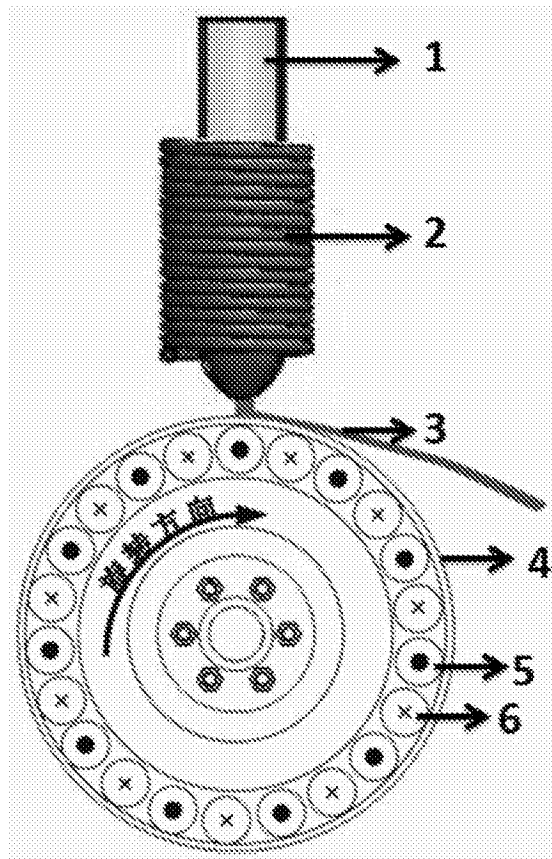


图1

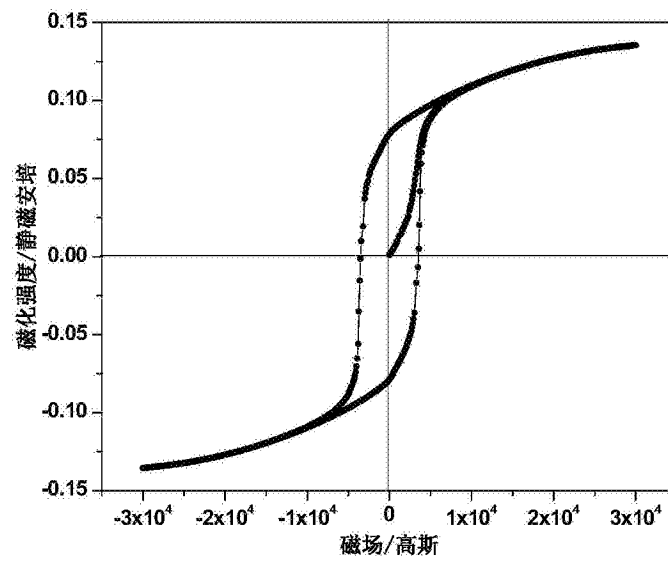


图2



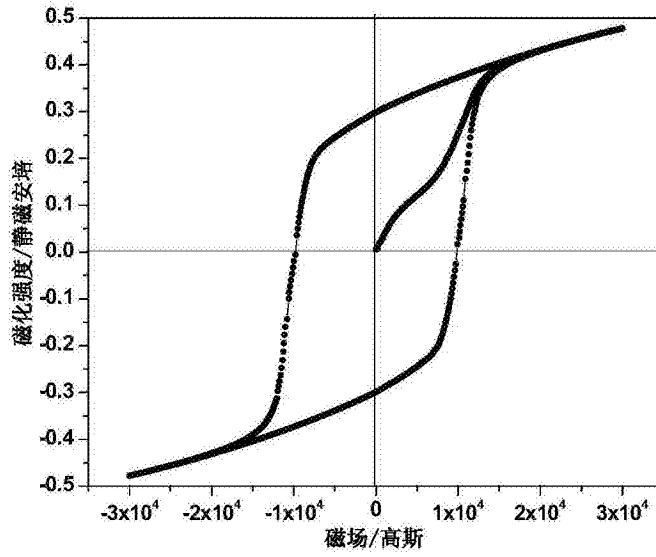


图3

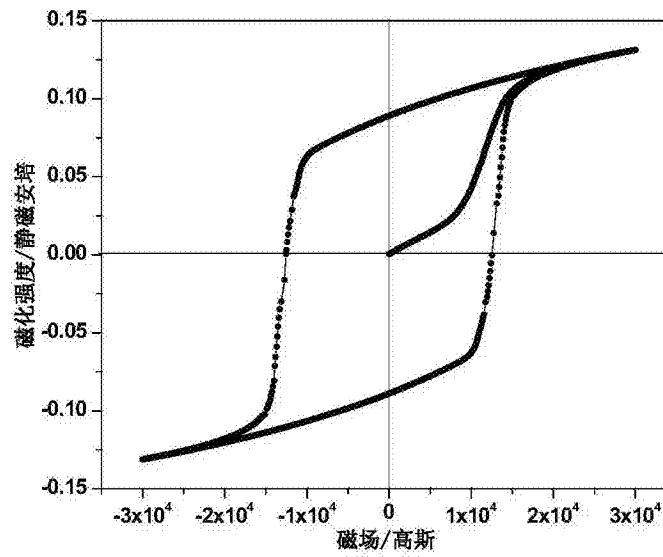


图4

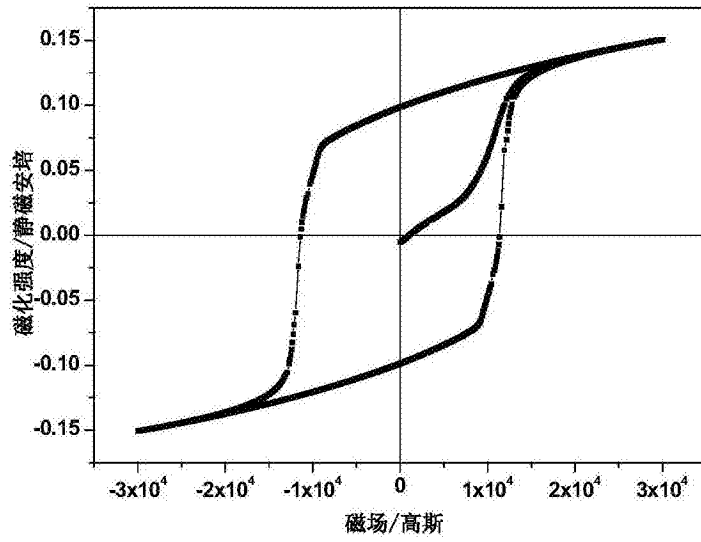


图5

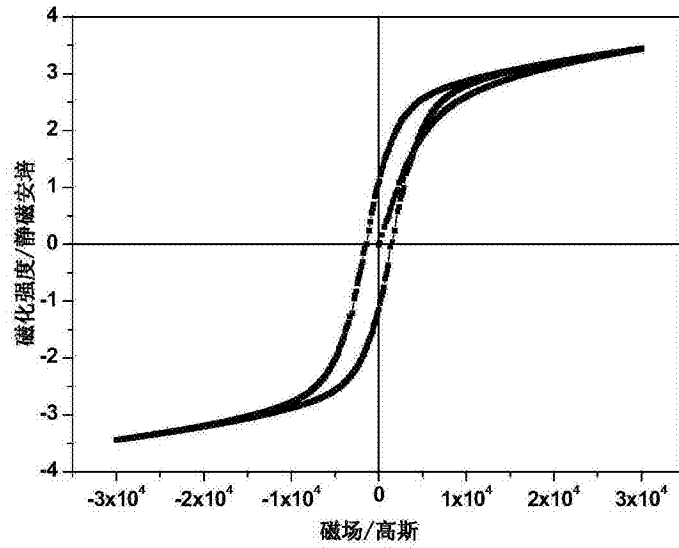


图6

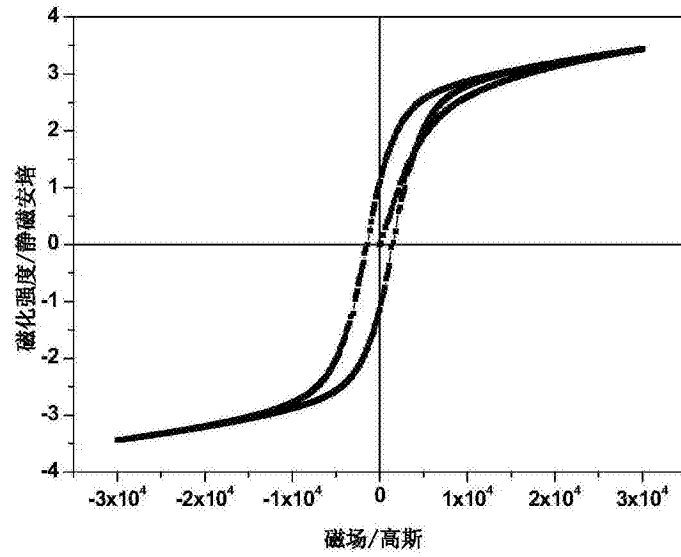


图7